

MATERIAL FOR INSULATING FILM, COATING VARNISH FOR INSULATION FILM, INSULATING FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THEM

Publication number: JP2002167442

Also published as:

Publication date: 2002-06-11

EP1333050 (A1)

Inventor: ENOKI HISAFUMI; SAITO HIDENORI; HIGASHIDA NOBUHIRO; ISHIDA YUICHI

WO0224788 (A1)

Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO

US7049371 (B2)

Classification:

US2004002672 (A1)

- International: C08G69/48; C08G73/22; C08G81/00; C08J5/18; C09D179/04; H01B3/30; H01L21/312; H05K1/00; C08G69/00; C08G73/00; C08G81/00; C08J5/18; C09D179/00; H01B3/30; H01L21/02; H05K1/00; (IPC1-7); C08G81/00; C08G73/22; C09D179/04; H01B3/30; H01L21/312

EP1333050 (B1)

- European: C08G69/48; C08G81/00; C08J5/18; H01L21/312

more >>

Application number: JP20000401237 20001228

Priority number(s): JP20000401237 20001228; JP2000288271 20000922

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002167442

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material for an insulating film excellent in electric properties, thermal properties, mechanical properties, and also capable of giving a low dielectric constant, a coating varnish for the insulating film containing the same, and to prepare the insulating film and to provide a semiconductor device both using them. **SOLUTION:** The material for the insulating film contains, as a film forming compound, a copolymer produced by reacting a polyamide having a specific structure with a reactive oligomer, the coating varnish comprises the material and a solvent, the insulating film has a resin layer comprising, as a main structural component, a polybenzoxazole produced by thermally condensing and crosslinking the material and the coating varnish and contains also micropores therein, and the film is used for an interlayer insulating film for a multilayer interconnection and/or a semiconductor device having a surface-protection layer.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-167442

(P2002-167442A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl.⁷
C 08 G 81/00
73/22
C 09 D 179/04
H 01 B 3/30

識別記号

F I
C 08 G 81/00
73/22
C 09 D 179/04
H 01 B 3/30

7-73-7 (参考)
4 J 0 3 1
4 J 0 3 8
B 4 J 0 4 3
H 1 5 F 0 5 8
M 5 G 3 0 5

審査請求 有 錄求項の数24 OL (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-401237 (P2000-401237)

(71) 出願人

住友ペークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(22) 出願日

平成12年12月28日 (2000.12.28)

(72) 発明者

橋 尚史
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(31) 優先権主張番号

特願2000-288271 (P2000-288271)

(73) 発明者

齋藤 英紀
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(32) 優先日

平成12年9月22日 (2000.9.22)

(74) 代理人

100075351
弁理士 内山 充

(33) 優先権主張国

日本 (JP)

最終頁に続く

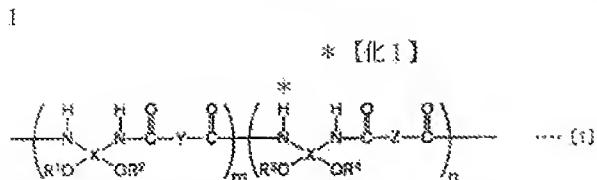
(54) 【発明の名称】 絶縁膜用材料、絶縁膜用コーティングワニス及びこれらを用いた絶縁膜及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 電気特性、熱特性、機械特性などに優れ、かつ低誘電率化が可能な絶縁膜用材料、それを含む絶縁膜用コーティングワニス、これらを用いた絶縁膜及び半導体装置を提供する。

【解決手段】 特定の構造を有するポリアミドと、反応性オリゴマーとを反応させて得られた共重合体を形成成成分として含む絶縁膜用材料、この材料と有機溶媒を含む絶縁膜用コーティングワニス、これらを加熱処理して縮合反応及び架橋反応させて得られるポリベンゾオキサゾールを主構造とする樹脂の層からなり、かつ微細孔を有する絶縁膜、及び該絶縁膜からなる多層配線用樹脂絶縁膜及び/又は表面保護層を有する半導体装置である。

【特許請求の範囲】
【請求項】一般式 [1]

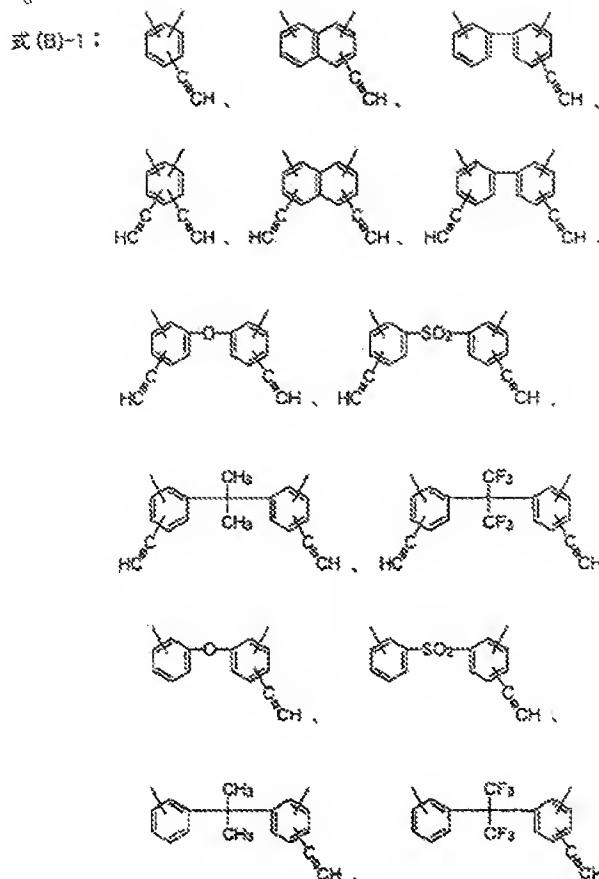


(3)

特 權 2 0 0 2 - 1 6 7 4 4 2

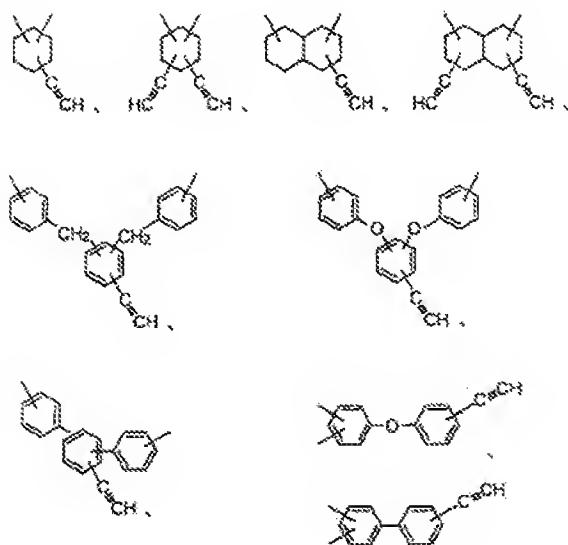
3

4

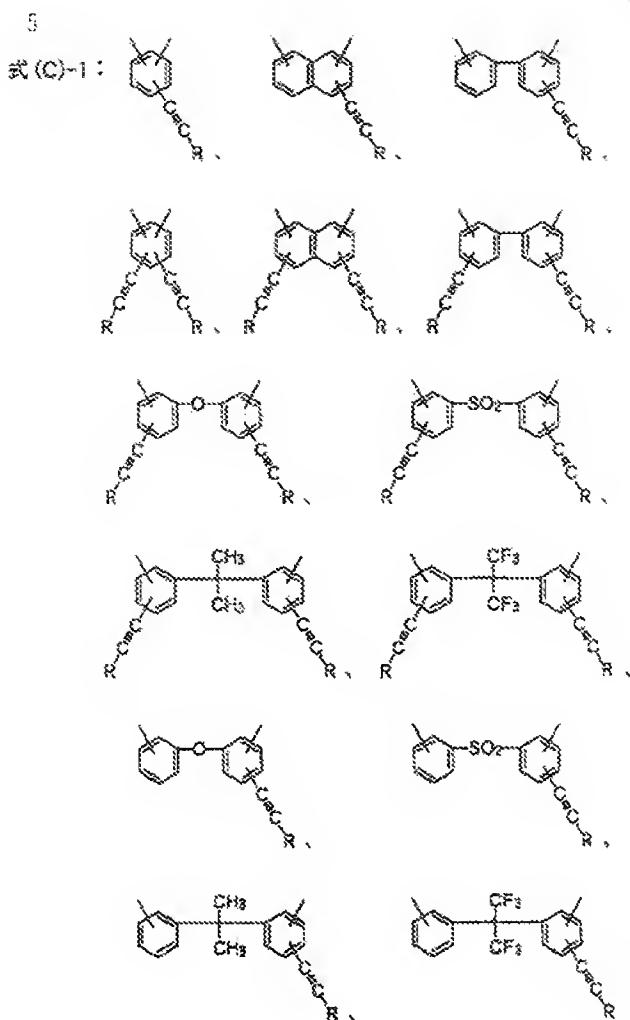


【化4】

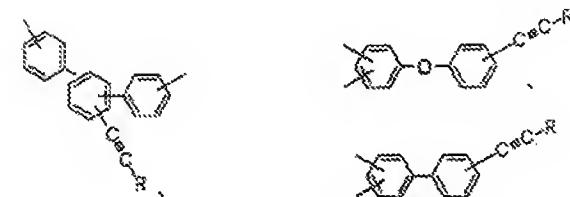
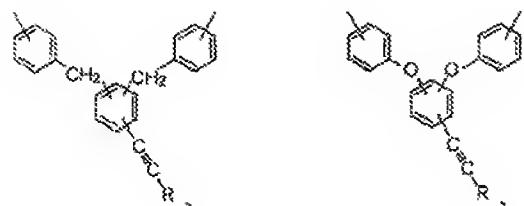
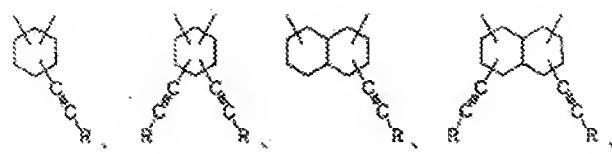
式 (B)-2:



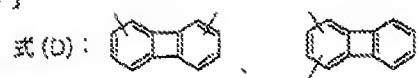
【化5】



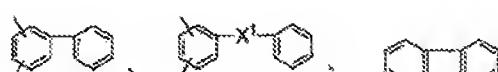
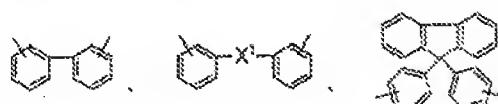
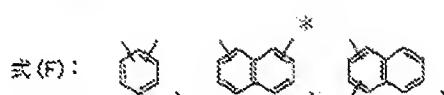
式(C)-2:



式(C)-7

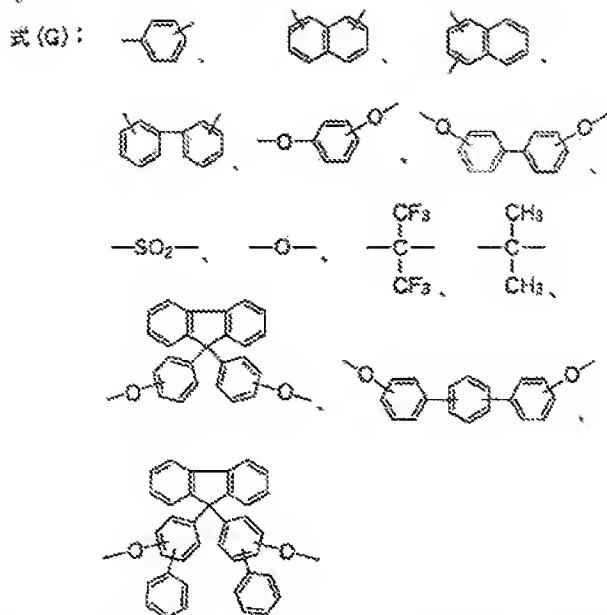


式(C)-8



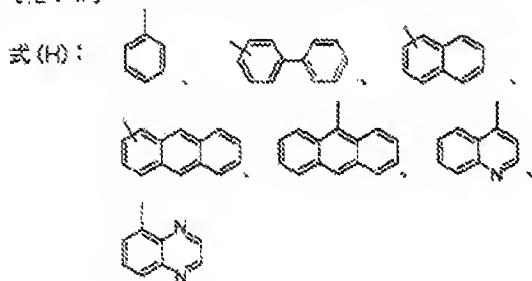
式(A)及び式(F)中のX'は、式(G)

式(G)



で表される基の中から選ばれる二価の基を示し、式 (C) 中の R はアルキル基又は式 (H)

【化10】



で表される基の中から選ばれる一価の基を示す。また式 (A)、式 (B)、式 (C)、式 (D)、式 (E)、式 (F) 及び式 (G) で表される基におけるベンゼン環上の水素原子は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フッ素原子及びトリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも 1 個の基で置換されていてもよい。】

【請求項 2】ポリアミドが、一般式 [1] 中の Y として、式 (B) で表される基の中から選ばれる二価の基を有するものである請求項 1 記載の絶縁膜用材料。

【請求項 3】ポリアミドが、一般式 [1] 中の Y として、式 (C) で表される基の中から選ばれる二価の基を有するものである請求項 1 記載の絶縁膜用材料。

【請求項 4】ポリアミドが、一般式 [1] 中の Y として、式 (D) で表される基の中から選ばれる二価の基を有するものである請求項 1 記載の絶縁膜用材料。

【請求項 5】ポリアミドが、一般式 [1] 中の Y として、式 (E) で表される基の中から選ばれる二価の基を有するものである請求項 1 記載の絶縁膜用材料。

【請求項 6】反応性オリゴマーが、ポリオキシアルキレン、ポリメチルメタクリレート、ポリヨーメチルスチレ

ン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリカプロラクトン及びポリウレタンの中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の絶縁膜用材料。

【請求項 7】反応性オリゴマーが、数平均分子量 100 ~ 40,000 のものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の絶縁膜用材料。

【請求項 8】反応性オリゴマーが、数平均分子量 100 ~ 20,000 のものである請求項 7 記載の絶縁膜用材料。

【請求項 9】反応性オリゴマーが、数平均分子量 100 ~ 10,000 のものである請求項 8 記載の絶縁膜用材料。

【請求項 10】共重合体が、反応性オリゴマーエニット 5 ~ 70 重量%を導入したものである請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の絶縁膜用材料。

【請求項 11】共重合体が、反応性オリゴマーエニット 5 ~ 50 重量%を導入したものである請求項 10 記載の絶縁膜用材料。

【請求項 12】共重合体が、反応性オリゴマーエニット 5 ~ 40 重量%を導入したものである請求項 11 記載の絶縁膜用材料。

【請求項 13】請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の絶縁膜用材料と、該絶縁膜用材料を溶解若しくは分散させることができ可能な有機溶媒を含むことを特徴とする絶縁膜用コーティングワニス。

【請求項 14】請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の絶縁膜用材料、又は、請求項 13 記載の絶縁膜用コーティングワニスを、加熱処理して縮合反応及び架橋反応せしめて得られるポリベンゾオキサソールを主構造とする複層の層からなり、かつ、微細孔を有することを特徴とする絶縁膜。

【請求項15】絶縁膜の微細孔の大きさが、1μm以下である請求項14記載の絶縁膜。

【請求項16】絶縁膜の微細孔の大きさが、500nm以下である請求項15記載の絶縁膜。

【請求項17】絶縁膜の微細孔の大きさが、100nm以下である請求項16記載の絶縁膜。

【請求項18】絶縁膜の微細孔の大きさが、20nm以下である請求項17記載の絶縁膜。

【請求項19】絶縁膜の空隙率が、5～70%である請求項14ないし18のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項20】絶縁膜の空隙率が、5～50%である請求項19記載の絶縁膜。

【請求項21】絶縁膜の空隙率が、5～40%である請求項20記載の絶縁膜。

【請求項22】半導体の多層配線用層間絶縁膜として用いる請求項14ないし21のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項23】半導体の表面保護膜として用いる請求項14ないし21のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項24】請求項22記載の絶縁膜からなる多層配線用層間絶縁膜及び／又は請求項23記載の絶縁膜からなる表面保護層を有することを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁膜用材料、絶縁膜用コーティングワニス及びこれらを用いた絶縁膜並びに半導体装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気特性、熱特性、機械特性などに優れ、かつ低誘電率化が可能であって、半導体の層間絶縁膜や表面保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル鋼箔板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜などに好適に用いられる絶縁膜用材料、このものを含む絶縁膜用コーティングワニス及びこれらを用いた絶縁膜、並びに該絶縁膜を有する半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体用材料には、必要とされる特性に応じて、無機材料、有機材料などが、様々な部分で用いられている。例えば、半導体用の層間絶縁膜としては、化学気相法で作製した二酸化ケイ素等の無機酸化物膜が使用されている。しかしながら、近年の半導体の高速化、高性能化に伴い、上記のような無機酸化物膜では、比誘電率が高いことが問題となっている。この改良手段の一つとして、有機材料の適用が検討されている。半導体用途の有機材料としては、耐熱性、電気特性、機械特性などに優れたポリイミド樹脂が挙げられ、ソルダーレジスト、カバーレイ、液晶配向膜などに用いられている。しかしながら、一般にポリイミド樹脂はイミド環にカルボニル基を2個有していることから、吸水性、電気特性に問題がある。これらの問題に対して、フッ素あるいはフッ素含有基を有機高分子内に導入することにより、吸水性、電気特性を改良することが試みられており、吸水性、電気特性を改良することが試みられており、

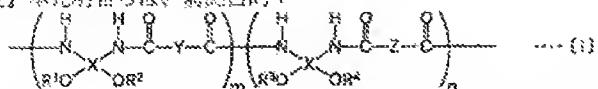
り、実用化されているものもある。また、ポリイミド樹脂に比べて、耐熱性、吸水性、電気特性に関して、より優れた性能を示すポリベンゾオキサゾール樹脂があり、様々な分野への適用が試みられている。例えば、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸からなる構造を有するもの、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンとテレフタル酸からなる構造を有するポリベンゾオキサゾール樹脂等がある。しかしながら、さらに厳しい耐熱性、電気特性、吸水性等の向上を要求されている先端分野では、このような要求全てを満足する材料は、未だ得られていないのが現状である。つまり、優れた耐熱性を示すが、誘電率等の電気特性は十分ではなく、また、フッ素導入により電気特性は向とするものの、耐熱性の低下を招くといった不具合が発生している。特に、半導体用層間絶縁膜として有機材料を適用する場合、無機材料に匹敵する耐熱性、機械特性、吸水性が要求され、その上で更なる低誘電率化が求められている。このような高性能化の要求に対して、無機材料である無機酸化物膜の膜中に微細孔を開けることにより、低密度化を図り、比誘電率を低減させる方法が検討されている。空気の比誘電率は1であり、膜中に空気を導入して比誘電率を下げることは、米国特許第3,883,452号明細書に記載されている約20μmの平均孔径を有する発泡重合体を生成させる方法から教示される。しかしながら、空気を膜中に導入することによって効果的な絶縁体にするためには、膜厚がサブマイクロメーターオーダーで、平均化された比誘電率を有する必要があり、そして膜自身の機械特性も各工程に耐え得るものでなければならぬ。このような問題を克服する無機材料が、未だ得られていないのが現状である。一方、有機材料においては、サブマイクロメーターオーダーの微細孔を得る技術については、ブロックコポリマーを加熱処理して、サブマイクロメーターオーダーの微細孔を有する樹脂を生成させる技術が開示されている（米国特許第5,776,990号明細書）。ブロックコポリマーがサブマイクロメーターオーダーで相分離することは、公知のことである。[T. Hashimoto, M. Shibayama, M. Fujimura and H. Kawai, "Microphase Separation and the Polymer-polymer Interphase in Block Polymers" in "Block Copolymers-Science and Technology", p.63, Ed. By B. J. Meier(Academic Pub., 1983)]、天井温度の低いポリマー類が容易に分解することも、高分子化学の分野では、一般に良く知られていることである。しかしながら、比誘電率のみならず、機械特性、電気特性、耐吸水性、耐熱性を満足せながら、微細孔を有する樹脂組成物を得るために、樹脂、ブロック化技術、熱分解性成分などの組合せの選択が非常に限定され、すべての特性を満足できるものは得られていないのが実状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、電気特性、熱特性、機械特性などに優れ、かつ低誘電率化を可能とする絶縁膜用材料、このものを含む絶縁膜用コーティングワニス及びこれらを用いた絶縁膜、並びに該絶縁膜を有する半導体装置を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的*



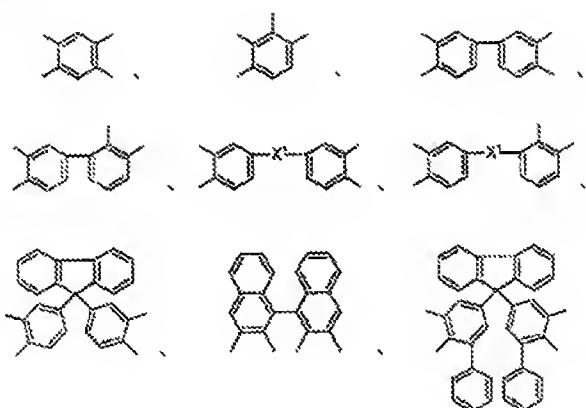
[式中のR'～R'は、それぞれ独立して水素原子又は一価の有機基、Xは下記式(A)で表される基の中から選ばれる四価の基を示し、2つのXは同一でも異なっていてもよく、Yは下記式(B)、式(C)、式(D)及び式(E)で表される基の中から選ばれる少なくとも3種の二価の基、Zは式(F)で表される基の中から選ばれる二価の基を示し、m及びnは、それぞれm>0、n≥0、2≤m+n≤1000及び0.05≤m/(m+n)≤0.5]式(A)：

*を達成するために綴意研究を重ねた結果、特定構造のポリアミドと、反応性オリゴマーとを反応させてなる共重合体を、絶縁膜用材料の膜形成成分として用いることにより、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)一級式[1]

【化11】

(n)≤1の関係を満たす整数であり、繰り返し単位の配列はブロック的、ランダム的のいずれであってもよい。)で表されるポリアミドと、該ポリアミド構造中のカルボキシル基、アミノ基又はヒドロキシル基と反応し得る置換基を有する反応後オリゴマーとを反応させて得られた共重合体を膜形成成分として含むことを特徴とする絶縁膜用材料。

【化12】



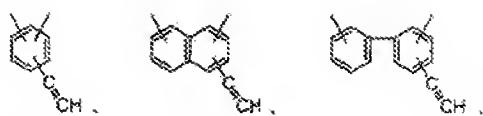
【化13】

(9)

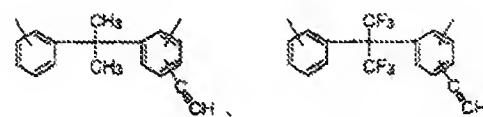
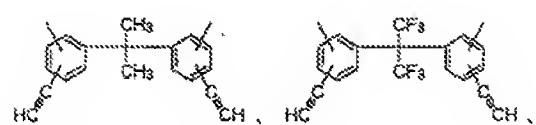
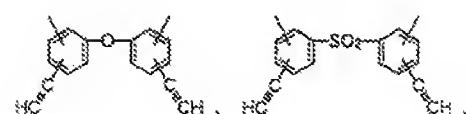
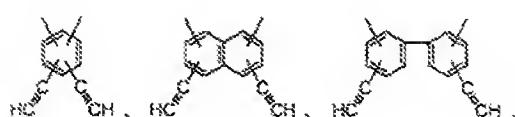
特開2002-167442

15

式(B)-1:

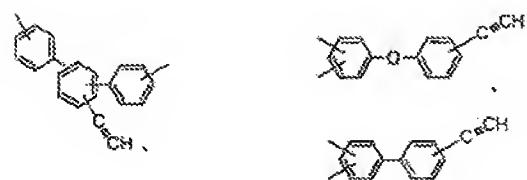
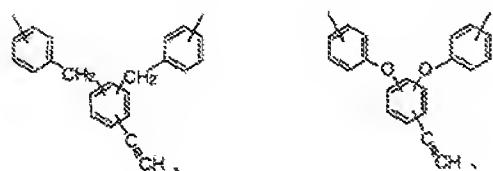
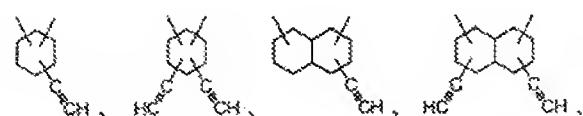


16



【化14】

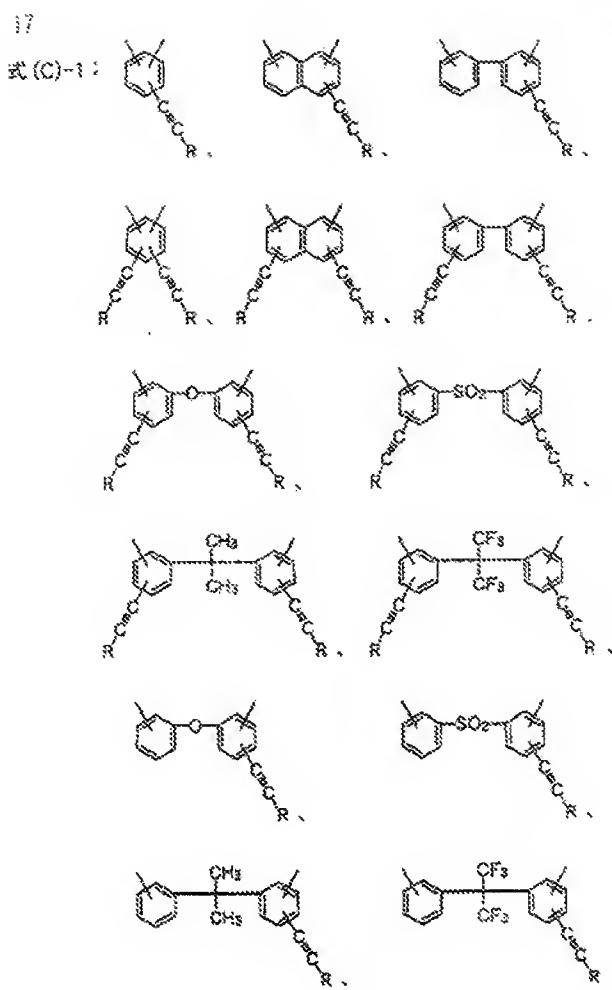
式(B)-2:



【化15】

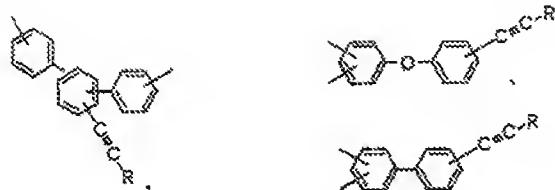
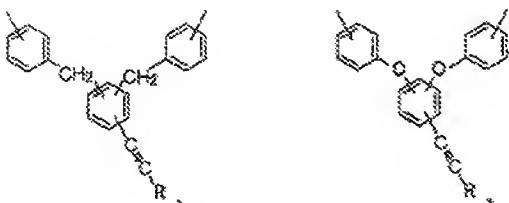
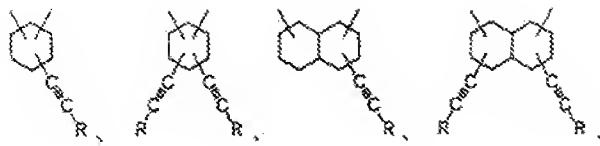
(10)

特許2002-167442



[図16]

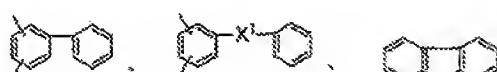
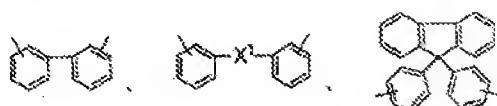
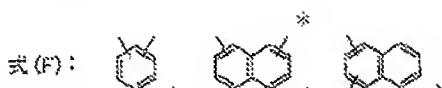
式(C)-2:



【化17】



*【化18】

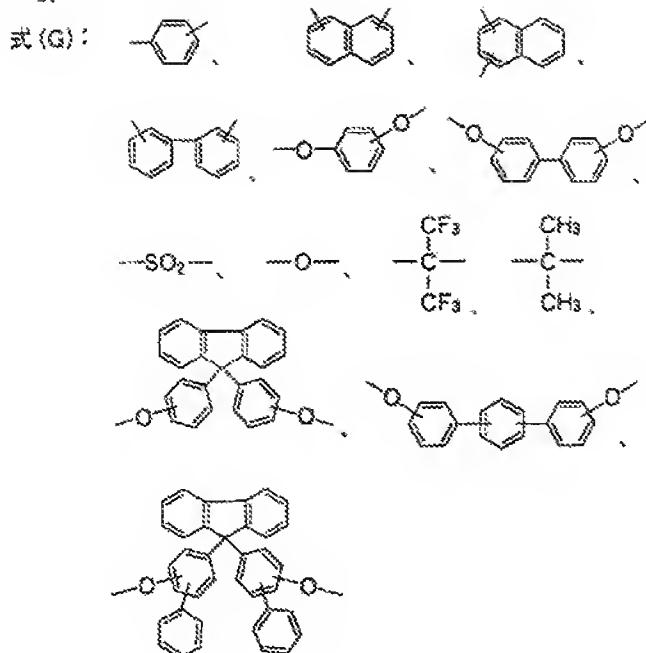


【式(A)及び式(F)中のX'は、式(G)】

【化19】

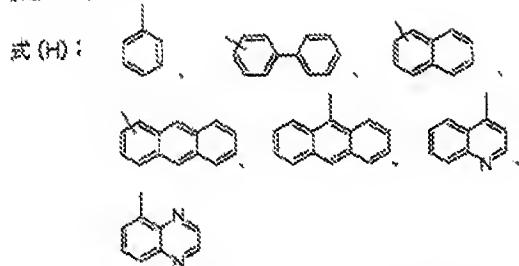
21

22



で表される基の中から選ばれる二価の基を示し、式 (C) 中の R はアルキル基又は式 (H)

【化 20】



で表される基の中から選ばれる一価の基を示す。また式 (A)、式 (B)、式 (C)、式 (D)、式 (E)、式 (F) 及び式 (G) で表される基におけるベンゼン環上の水素原子は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フッ素原子及びトリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも 1 個の基で置換されていてもよい。】 (2) ポリアミドが、一般式 [1] 中の Y として、式 (B) で表される基の中から選ばれる二価の基を有するものである第 1 項記載の絶縁膜用材料、(3) ポリアミドが、一般式 [1] 中の Y として、式 (C) で表される基の中から選ばれる二価の基を有するものである第 1 項記載の絶縁膜用材料、(4) ポリアミドが、一般式 [1] 中の Y として、式 (D) で表される基の中から選ばれる二価の基を有するものである第 1 項記載の絶縁膜用材料、(5) ポリアミドが、一般式 [1] 中の Y として、式 (E) で表される基の中から選ばれる二価の基を有するものである第 1 項記載の絶縁膜用材料、(6) 反応性オリゴマーが、ポリオキシアルキレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ α-メチルスチレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポ

リエーテルエステル、ポリカプロラクトン及びポリウレタンの中から選ばれる少なくとも 1 棒である第 1 項ないし第 5 項のいずれかに記載の絶縁膜用材料、(7) 反応性オリゴマーが、数平均分子量 100 ~ 40,000 のものである第 1 項ないし第 6 項のいずれかに記載の絶縁膜用材料、(8) 反応性オリゴマーが、数平均分子量 100 ~ 20,000 のものである第 7 項記載の絶縁膜用材料、(9) 反応性オリゴマーが、数平均分子量 100 ~ 10,000 のものである第 8 項記載の絶縁膜用材

料、(10) 共重合体が、反応性オリゴマーエニット 5 ~ 70 重量%を導入したものである第 1 項ないし第 9 項のいずれかに記載の絶縁膜用材料、(11) 共重合体が、反応性オリゴマーエニット 5 ~ 50 重量%を導入したものである第 10 項記載の絶縁膜用材料、(12) 共重合体が、反応性オリゴマーエニット 5 ~ 40 重量%を導入したものである第 11 項記載の絶縁膜用材料、(13) 第 1 項ないし第 12 項のいずれかに記載の絶縁膜用材料と、該絶縁膜用材料を溶解若しくは分散させることができない有機溶媒を含むことを特徴とする、絶縁膜用コーティングワニス、(14) 第 1 項ないし第 12 項のいずれかに記載の絶縁膜用材料、又は、第 13 項記載の絶縁膜用コーティングワニスを、加熱処理して総合反応及び架橋反応せしめて得られるポリベンゾオキサゾールを主構造とする樹脂の層からなり、かつ、微細孔を有することを特徴とする絶縁膜、(15) 絶縁膜の微細孔の大きさが、1 μm 以下である第 14 項記載の絶縁膜、(16) 絶縁膜の微細孔の大きさが、50 ㎚ 以下である第 15 項記載の絶縁膜、(17) 絶縁膜の微細孔の大きさが、100 ㎚ 以下である第 16 項記載の絶縁膜、(18) 絶縁膜の微細孔の大きさが、20 ㎚ 以下であ

る第17項記載の絶縁膜、(19)絶縁膜の空隙率が、5~7%である第14項ないし第18項のいずれかに記載の絶縁膜、(20)絶縁膜の空隙率が、5~50%である第19項記載の絶縁膜、(21)絶縁膜の空隙率が、5~40%である第20項記載の絶縁膜、(22)半導体の多層配線用層間絶縁膜として用いる第14項ないし第21項のいずれかに記載の絶縁膜、(23)半導体の表面保護膜として用いる第14項ないし第21項のいずれかに記載の絶縁膜、及び(24)第22項記載の絶縁膜からなる多層配線用層間絶縁膜及び/又は第23項記載の絶縁膜からなる表面保護膜を有することを特徴とする半導体装置、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の絶縁膜用材料は、ポリアミドと反応性オリゴマーとを反応させて得られた共重合体を樹脂成分として含むものであって、該共重合体中のポリアミドユニットの主鎖に、加熱により架橋するエチニル、フェニルエチニル、アルキルエチニル、ビフェニレン、及び内部アセチレンの少なくとも1種の骨格を導入し、アミド基の閉環反応によるポリベンゾオキサゾールへの変換と共に、エチニル、フェニルエチニル、アルキルエチニル、ビフェニレン、内部アセチレン骨格の架橋反応によって、樹脂構造を3次元化させることにより、高い耐熱性を有する樹脂を与えることができる。そして、共重合体中のオリゴマーユニットを、樹脂加熱工程において熱分解させ、揮散せしめることにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂を主構造とする樹脂膜中に微細孔を形成させ低誘電率化し、耐熱性と電気特性を両立させた多孔質絶縁膜を得ることが、本発明の骨子である。

【0006】本発明の絶縁膜用材料における共重合体中のポリアミドユニットを構成するポリアミドは、前記一般式【1】で表される構造を有するものである。このポリアミドは、前記式(A)で表される四価の基の中のいずれかを有するビスアミノフェノール化合物の少なくとも1種と、式(B)、式(C)、式(D)、式(E)に表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸の少なくとも1種と用いて、あるいはジカルボン酸として、前記ジカルボン酸と式(F)に表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸とを併用し、従来の液クロリド法、活性化エステル法、ポリリン酸やジンクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤の存在下での縮合反応等の方法により得ることが出来る。また、このエチニル、フェニルエチニル、アルキルエチニル、ビフェニレン、及び内部アセチレンの少なくとも1種の骨格を有するポリアミドに、従来から用いられてきた、架橋反応基を有さない(架橋反応しない)タイプの別のポリアミドを組み合わせて、粗造侵入網目構造とすることによっても、同様に高耐熱性の樹脂を得ることが可能である。この場合、エチニル、フェニルエチニル、アルキルエチニル、ビフェニレン、内部アセチレン骨格を有さ

10

20

28

30

38

40

48

50

ないポリアミドは、前記式(A)に表される四価の基の中のいずれかを有するビスアミノフェノール化合物の少なくとも1種と、式(F)に表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸の少なくとも1種とを用いて、同様の方法により得ることが出来る。

【0007】本発明で用いる、式(A)に表される四価の基を有するビスアミノフェノール化合物としては、2,4-ジアミノレゾルシノール、4,6-ジアミノレゾルシノール、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス((4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス((3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)フルオレン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、

4, 4'—ジアミノ—3, 3'—ジヒドロキシ—2, 2'—ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'—ジアミノ—4, 4'—ジヒドロキシ—5, 5'—ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'—ジアミノ—3, 3'—ジヒドロキシ—5, 5'—ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'—ジアミノ—4, 4'—ジヒドロキシ—6, 6'—ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'—ジアミノ—3, 3'—ジヒドロキシ—6, 6'—ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル9, 9—ビス(4—((4—アミノ—3—ヒドロキシ)フェノキシ)—3—フェニル—フェニル)—フルオレン、9, 9—ビス(4—((3—アミノ—4—ヒドロキシ)フェノキシ)—3—フェニル—フェニル)—フルオレン、9, 9—ビス(2—アミノ—3—ヒドロキシ—4—フェニル)—フルオレン、9, 9—ビス((2—ヒドロキシ—3—アミノ—4—フェニル)—フェニル)—フルオレン、等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0008】本発明で用いる、式(B)に表される二価の基を有するエチニル骨格を持つジカルボン酸の例としては、3—エチニルタル酸、4—エチニルタル酸、2—エチニルイソフタル酸、4—エチニルイソフタル酸、5—エチニルイソフタル酸、2—エチニルテレフタル酸、3—エチニルテレフタル酸、5—エチニル—テレフタル酸、2—エチニル—1, 5—ナフタレンジカルボン酸、3—エチニル—1, 5—ナフタレンジカルボン酸、4—エチニル—1, 5—ナフタレンジカルボン酸、1—エチニル—2, 6—ナフタレンジカルボン酸、3—エチニル—2, 6—ナフタレンジカルボン酸、4—エチニル—2, 6—ナフタレンジカルボン酸、2—エチニル—1, 6—ナフタレンジカルボン酸、3—エチニル—1, 6—ナフタレンジカルボン酸、4—エチニル—1, 6—ナフタレンジカルボン酸、5—エチニル—1, 6—ナフタレンジカルボン酸、7—エチニル—1, 6—ナフタレンジカルボン酸、8—エチニル—1, 6—ナフタレンジカルボン酸、3, 3'—ジエチニル—2, 2'—ビフェニルジカルボン酸、4, 4'—ジエチニル—2, 2'—ビフェニルジカルボン酸、5, 5'—ジエチニル—2, 2'—ビフェニルジカルボン酸、6, 6'—ジエチニル—3, 3'—ビフェニルジカルボン酸、2, 2'—ジエチニル—4, 4'—ビフェニルジカルボン酸、3, 3'—ジエチニル—4, 4'—ビフェニルジカルボン酸、2, 2—ビス(2—カルボキシ—3—エチニルフェニル)プロパン、2, 2—ビス(2—カルボキシ—4—エチニルフェニル)プロパン、2, 2—ビス(2—カルボキシ—5—エチニルフェニル)プロパン、2, 2—ビス(2—カルボキシ—6—エチニルフェニル)プロパン、2, 2—ビス(4—カルボキシ—2—エチニルフェニル)プロパン、2, 2—ビス(4—カルボキシ—3—エチニルフェニル)プロパン、2, 2—ビス(2—カルボキシ—4—エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2—ビス(3—カルボキシ—5—エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2—ビス(4—カルボキシ—2—エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2—ビス(4—カルボキシ—2—エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4—エチニル—1, 3—ジカルボキシクロプロパン、5—エチニル—2, 2—ジカルボキシクロプロパン、1, 3—ビス(4—カルボキシフェノキシ)—5—エチニル—ベンゼンの構造異性体、1, 3—ビス(4—カルボキシフェニル)—5—エチニル—ベンゼンの構造異性体、5—(3—エチニル—フェノキシ)—イソフタル酸、5—(1—エチニル—フェノキシ)—イソフタル酸、6—(2—エチニル—フェノキシ)イソフタル酸、2—(1—エチニル—フェノキシ)テレフタル酸、2—(2—エチニル—フェノキシ)テレフタル酸、2—(3—エチニル—フェノキシ)テレフタル酸、5—(1—エチニル—フェニル)—イソフタル酸、5—(2—エチニル—フェニル)—イソフタル酸、5—(3—エチニル—フェニル)—イソフタル酸、2—(1—エチニル—フェニル)—テレフタル酸、2—(2—エチニル—フェニル)—テレフタル酸、2—(3—エチニル—フェニル)—テレフタル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、2種以上のビスアミノフェノール化合物を組み合わせて使用することも可能である。

【0009】本発明で用いる、式(C)に表される二価の基を有するジカルボン酸の例としては、3—フェニルエチニルタル酸、4—フェニルエチニルタル酸、2—フェニルエチニルイソフタル酸、4—フェニルエチニルイソフタル酸、5—フェニルエチニルイソフタル酸、2—フェニルエチニルテレフタル酸、3—フェニルエチニルエチニルテレフタル酸、2—フェニルエチニル—1, 5—ナフタレンジカルボン酸、3—フェニルエチニル—1, 5—ナフタレンジカルボン酸、4—フェニルエチニル—1, 5—ナフタレンジカルボン酸、1—フェニルエチニル—2, 6—ナフタレンジカルボン酸、3—フェニルエチニル—2, 6—ナフタレンジカルボン酸、4—フェニルエチニル—2, 6—ナフタレンジカルボン酸、2—フェニルエチニル—1, 6—ナフタレンジカルボン酸、3—フェニルエチニル—1, 6—ナフタレンジカルボン酸

酸、4-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、5-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、7-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、8-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3,3'-ジフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルエチニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジフェニルエチニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(2-カルボキシ-3-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-4-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-4-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-6-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-6-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-フェニルエチニル-1,3-ジカルボキシクロプロパン、5-フェニルエチニル-2-ジカルボキシシクロプロパン、1,3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-5-フェニルエチニル-ベンゼンの構造異性体、1,3-ビス(4-カルボキシフェニル)-5-フェニルエチニル-ベンゼンの構造異性体、5-(1-フェニルエチニル-フェノキシ)-1-ソフタル酸、5-(2-フェニルエチニル-フェノキシ)-1-ソフタル酸、5-(3-フェニルエチニル-フェノキシ)-1-ソフタル酸、2-(1-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(2-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(3-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、5-(1-フェニル

10 15 20 25 30 35 40 45 50

エチニル-フェニル)-1-ソフタル酸、5-(2-フェニルエチニル-フェニル)-1-ソフタル酸、5-(3-フェニルエチニル-フェニル)-1-ソフタル酸、2-(1-フェニルエチニル-フェニル)-1-テレフタル酸、2-(2-フェニルエチニル-フェニル)-1-テレフタル酸、2-(3-フェニルエチニル-フェニル)-1-テレフタル酸等が挙げられる。

【0010】更に、本発明で用いる、式(C)に表された構造で、Rが、式(H)で表される一価の基の内、ビ

フェニル基であるビフェニルエチニル基を有するジカルボン酸の例としては、3-ビフェニルエチニルフタル酸、4-ビフェニルエチニルフタル酸、2-ビフェニルエチニルイソフタル酸、4-ビフェニルエチニルイソフタル酸、2-ビフェニルエチニルテレフタル酸、3-ビフェニルエチニルテレフタル酸、5-ビフェニルエチニル-テレフタル酸、2-ビフェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3-ビフェニルエチニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、4-ビフェニルエチニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、1-ビフェニルエチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、4-ビフェニルエチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、2-ビフェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3-ビフェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、4-ビフェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ビフェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、7-ビフェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、8-ビフェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3,3'-ジビフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジビフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジビフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジビフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジビフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジビフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジビフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジビフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(2-カルボキシ-5-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-6-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-6-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-4-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-フェニルエチニル-1,3-ジカルボキシシクロプロパン、5-フェニルエチニル-2-ジカルボキシシクロプロパン、1,3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-5-フェニルエチニル-ベンゼンの構造異性体、1,3-ビス(4-カルボキシフェニル)-5-フェニルエチニル-ベンゼンの構造異性体、5-(1-フェニルエチニル-フェノキシ)-1-ソフタル酸、5-(2-フェニルエチニル-フェノキシ)-1-ソフタル酸、5-(3-フェニルエチニル-フェノキシ)-1-ソフタル酸、2-(1-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(2-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(3-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、5-(1-フェニル

ビフェニルエチニルフェニル) プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-ビフェニルエチニルフェニル) プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-6-ビフェニルエチニルフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-ビフェニルエチニルフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-3-ビフェニルエチニルフェニル) プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-4-ビフェニルエチニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-ビフェニルエチニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-ビフェニルエチニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-ビフェニルエチニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4-ビフェニルエチニル-1,3-ジカルボキシクロプロパン、5-ビフェニルエチニル-2,2-ジカルボキシクロプロパン、1,3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-5-ビフェニルエチニルエチニル-ベンゼンの構造異性体、1,3-ビス(4-カルボキシフェニル)-5-ビフェニルエチニル-ベンゼンの構造異性体、5-(3-ビフェニルエチニル-フェノキシ)-イソフタル酸、5-(1-ビフェニルエチニル-フェノキシ)-イソフタル酸、5-(2-ビフェニルエチニル-フェノキシ)-イソフタル酸、2-(1-ビフェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(2-ビフェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(3-ビフェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、5-(1-ビフェニルエチニル-フェニル)-イソフタル酸、5-(3-ビフェニルエチニル-フェニル)-イソフタル酸、2-(1-ビフェニルエチニル-フェニル)-テレフタル酸、2-(2-ビフェニルエチニル-フェニル)-テレフタル酸、2-(3-ビフェニルエチニル-フェニル)-テレフタル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、2種以上のビスアミノフェノール化合物を組み合わせて使用することも可能である。

【0011】Rがアルキル基である例としては、3-ヘキシニルフタル酸、4-ヘキシニルフタル酸、2-ヘキシニルイソフタル酸、4-ヘキシニルイソフタル酸、5-ヘキシニルイソフタル酸、2-ヘキシニルテレフタル酸、3-ヘキシニルテレフタル酸、2-ヘキシニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、3-ヘキシニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、4-ヘキシニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、1-ヘキシニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、3-ヘキシニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、4-ヘキシニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、2-ヘキシニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3-ヘキシニル-1,6-ナフタ

ンジカルボン酸、4-ヘキシニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ヘキシニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、7-ヘキシニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、8-ヘキシニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3,3'-ジヘキシニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヘキシニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジヘキシニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジヘキシニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジヘキシニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヘキシニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジヘキシニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジヘキシニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジヘキシニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(2-カルボキシ-3-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-4-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-5-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-6-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-2-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-4-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-3-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-4-ヘキシニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-ヘキシニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-ヘキシニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-ヘキシニル-1,3-ジカルボキシシクロプロパン、5-ヘキシニル-2,2-ジカルボキシシクロプロパン、1,3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-5-ヘキシニル-ベンゼンの構造異性体、1,3-ビス(4-カルボキシフェニル)-5-ヘキシニル-ベンゼンの構造異性体、5-(3-ヘキシニル-フェノキシ)-イソフタル酸、5-(1-ヘキシニル-フェノキシ)-イソフタル酸、5-(2-ヘキシニル-フェノキシ)-イソフタル酸、2-(1-ヘキシニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(2-ヘキシニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(3-ヘキシニル-フェノキシ)テレフタル酸、5-(1-ヘキシニル-フェニル)-イソフタル酸、5-(2-ヘキシニル-フェニル)-イソフタル酸、5-(3-ヘキシニル-フェニル)-イソフタル酸、2-(1-ヘキシニル-フェニル)-テレフタル酸、2-(2-ヘキシニル-フェニル)-テレフタル酸

タル酸、2-（3-ヘキシルフェニル）-テレフタル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、2種以上のビスアミノフェノール化合物を組み合わせて使用することも可能である。

【0012】本発明で用いる、式(D)に表される二価の基を有するビフェニレン骨格を持つジカルボン酸の例としては、1,2-ビフェニレンジカルボン酸、1,3-ビフェニレンジカルボン酸、1,4-ビフェニレンジカルボン酸、1,5-ビフェニレンジカルボン酸、1,6-ビフェニレンジカルボン酸、1,7-ビフェニレンジカルボン酸、1,8-ビフェニレンジカルボン酸、2,3-ビフェニレンジカルボン酸、2,6-ビフェニレンジカルボン酸、2,7-ビフェニレンジカルボン酸などが挙げられ、得られる焼成の性能から、2,6-ビフェニレンジカルボン酸、2,7-ビフェニレンジカルボン酸が特に好ましい。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。本発明で用いる式(E)で表される二価の基を有するジカルボン酸の例としては、4,4'-(トランジカルボン酸)、3,4'-(トランジカルボン酸)、3,3'-(トランジカルボン酸)、2,4'-(トランジカルボン酸)、2,3'-(トランジカルボン酸)、2,2'-(トランジカルボン酸)などを1種、または2種以上組合して用いることができる。

【0013】本発明で用いる、式(F)に表される二価の基を有するジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホニルビス安息香酸、3,4'-スルホニルビス安息香酸、3,3'-スルホニルビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、3,4'-オキシビス安息香酸、3,3'-オキシビス安息香酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジメチル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、9,9-ビス(4-(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフ

基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、(アーブチル)基などが挙げられる。

【0014】本発明におけるポリアミドは、架橋する骨格を有する繰り返し単位と、架橋する骨格を持たない繰り返し単位の数である一般式【1】中のmとnについて、m及びnは、それぞれm>0, n≥0, 2≤m+n≤1000及び0.05≤m/(m+n)≤1の関係を満たす整数である。mとnの和は、好ましくは5以上100以下である。ここでmとnの和が、2未満であると成膜性が低下し、樹脂膜の機械強度が十分でなくなる。また1000を越えると分子量が大きくなりすぎて、溶剤に溶けにくくなったり、溶解しても粘調なワニスとなり実用的でない。m及びnは0, 0.5≤m/(m+n)≤1を満たす整数であることが必須であり、さらには、0, 5≤m/(m+n)≤1を満たすことが好ましい。0, 0.5>m/(m+n)であると、架橋する骨格を持つ繰り返し単位の数が少ないと意味し、架橋反応部位が少ないと耐熱性が向上せず、微細孔が保持できなかったり、不均一な微細孔となり好ましくない。

【0015】一般式【1】において繰り返し単位の配列は、ブロック的であっても、ランダム的であってもかまわない。例えば、ブロック的な繰り返し単位の製造方法としては、酸クロリド法による場合、式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と式(F)から選ばれる二価の基を有するジカルボン酸のクロリドとを、予め反応させて分子量を上げた後、更に式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と、式(B)、式(C)、式(D)及び式(E)で表される二価の基の中から選ばれる架橋に寄与する構造を有するジカルボン酸のクロリドとを反応させることにより得ることができる。また、逆に、式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と、式(B)、式(C)、式(D)及び式(E)で表される二価の基の中から選ばれる架橋に寄与する構造を有するジカルボン酸のクロリドとを、予め反応させて分子量を上げた後、更に式(A)から選ばれる四価の基を行するビスアミノフェノール化合物と式(F)から選ばれる二価の基を有するジカルボン酸クロリドとを反応させてもよい。ランダムな繰り返し単位の場合は、式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と式(F)から選ばれる二価の基を有するジカルボン酸のクロリドとを、同時に反応させることにより得ることができる。

【0016】本発明において、ポリアミドとの反応にて使用する反応性オリゴマーは、その構造中にポリアミド構造中のカルボキシル基、アミノ基、又はヒドロキシル基と反応し得る反応性置換基を有しており、反応性置換基としては、カルボキシル基、アミノ基またはヒドロキ

シル基を持つことが必須であり、そしてポリアミドの熱分解温度より低い温度で熱分解し、分解物が気化するオリゴマーでなければならない。具体的に例示すると、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシメチレン-オキシエチレン共重合体、ポリオキシメチレン-オキシプロピレン共重合体、ポリテトラヒドロフラン等のポリオキシアルキレンや、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン、ポリアーメチルスチレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリカブロラクトン等が好適に挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。この反応性オリゴマーとしては、側鎖もしくは主鎖の片末端または両末端に反応性置換基を導入したものを用いることができる。工業的に入手が容易であるのは、主鎖の末端を修飾した反応性オリゴマーである。より具体的には、4-アミノ安息香酸エステル化末端ステレンオリゴマー、4-アミノ安息香酸エステル化末端ポリ

(プロピレングリコール)オリゴマー、両ヒドロキシ末端ポリ(エチレングリコール)-ブロッカーポリ(プロピレングリコール)-ブロッカーポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)ビス(2-アミノプロピルエーテル)などが挙げられる。

【0017】該反応性オリゴマーは、数平均分子量が100~40,000の範囲のものが好ましい。より好ましくは、数平均分子量が100~20,000であり、更に好ましくは、数平均分子量が100~10,000の範囲のものである。分子量が100未満であると、分解・気化した後の空隙が小さく潤滑やすいため、比誘電率の低減を発現させることができにくい。また分子量が40,000を越えると、空隙が大きくなりすぎて絶縁膜の機械特性が極端に低下し、実用に供すことができなくなるといった問題が発生するおそれがある。本発明においては、共重合体中の前記反応性オリゴマーユニットの導入量は、5~70重量%が好ましい。より好ましくは5~50重量%であり、さらに好ましくは5~40重量%である。この導入量が5重量%未満であると絶縁膜中の空隙率が小さく、誘電率を低減させることができない。また、70重量%を越えると、膜中の空隙率が大きくなり膜の機械強度が極端に低下したり、空隙が連續し不均一となり、誘電率が場所により異なる等の問題が発生し好ましくない。したがって、ポリアミドと反応性オリゴマーを反応させる場合、それぞれの使用量を、導られる共重合体中の反応性オリゴマーユニットの導入量が上記範囲になるように、調整することが重要である。

【0018】本発明において、共重合体の製造方法の例としては、従来の酸クロリド法、活性化エステル法、ポリリン酸やジンクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤の存在下での総合反応等の方法を用いることができる。

る。例えば、酸クロリド法では、使用するジカルボン酸クロリドは、まず、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒存在下で、ジカルボン酸と過剰量の堿化チオニルとを、室温ないし-30℃程度の温度で反応させ、過剰の堿化チオニルを加熱及び減圧により留去した後、残渣をヘキサン等の溶媒で再結晶することにより得ることができる。このようにして製造したジカルボン酸クロリドと、前記他のジカルボン酸を併用する場合、同様にして得られる酸クロリドとを、ビスマスアミノフェノール化合物と共に、通常N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解し、ピリジン、トリエチルアミン等の酸受容剤存在下に、室温ないし-30℃程度の温度で反応させ、ポリアミドを合成し、これに更に、予め反応性オリゴマーをγ-ブチロラクトンなどに溶解したものを加えて反応させる。次いで反応液を水とイソブロピルアルコールの混合溶液などに加え、沈殿物を集め、乾燥することによりポリアミドと反応性オリゴマーとを反応せしめた共重合体を得ることができる。また、極性溶媒中、酸クロライド、ビスマスアミノフェノール化合物、反応性オリゴマーを同時に反応させてランダムに共重合体を合成することも可能である。

【0019】ジカルボン酸クロリドとビスマスアミノフェノール化合物の仕込みモル比は、得られるポリアミドの分子量に大きく影響し、またポリアミドの末端基構造を制御するのに重要な要素である。すなわち、反応性オリゴマーと共重合反応させるには、ポリアミドの末端をオリゴマーの反応性基と反応し得るようしなければならない。つまり、ジカルボン酸クロリド/ビスマスアミノフェノール化合物のモル比を、1未満とすると、得られるポリアミドの末端は、アミノ基とヒドロキシル基を有し、カルボキシル基を有するオリゴマーとの共重合が可能となる。また、酸クロリド/ビスマスアミノフェノールのモル比を、1より大きくすると、得られるポリアミドの末端は、カルボキシル基を行し、アミノ基またはヒドロキシル基を行する反応性オリゴマーとの共重合が可能となる。この場合、オリゴマーの末端反応基は、求核性の強いアミノ基の方がより好ましい。この際、オリゴマーの末端水酸基をアミノ基に変換する例としては、水酸基末端反応性オリゴマーと4-エニトロ安息香酸クロリドを、通常テトラヒドロフランなどの溶媒中において、ピリジン等の酸受容剤存在下で、室温ないし-30℃程度の温度で反応させることにより、4-エニトロ安息香酸エステル末端オリゴマーを得ることができる。その後、この末端オリゴマーをテトラヒドロフランなどの溶媒に溶解し、バラジウム炭素などの還元触媒存在下、水素ガス雰囲気下で反応させ、その反応液から触媒を取り除いたのも、溶媒を濃縮して除去することにより4-アミノ安息香酸エステル末端のオリゴマーを得て。これをアミノ基末端反応性オリゴマーとして使用することができる。また、ポリアミドユニットの主鎖構造中の水酸基に、カルボキシル基や

イソシアネート基を持つ反応性オリゴマーと反応させてグラフト共重合体を合成し用いることも可能であるが、水酸基と反応する反応性オリゴマーであれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0020】本発明の絶縁膜用材料には、形成成分である上記共重合体の他に、目的に応じて各種添加剤を含有させることができる。各種添加剤としては、界面活性剤、シラン系に代表されるカップリング剤、酸素ラジカルやイオウラジカルを加熱により発生するラジカル開始剤、ジスルフィド類などの触媒等が挙げられる。また、本発明におけるポリアミドは、前記一般式【1】中のR¹及びR²あるいはR³及びR⁴の少なくとも一方が水素原子である場合は、感光剤としてのナフトキノンジアジド化合物と一緒に用いることで、ボジ型の感光性樹脂組成物として、また、R¹及びR²あるいはR³及びR⁴の少なくとも一方が、メタクリロイル基のような光架橋性基を有する基である場合は、光開始剤を用いることでエガラ感光性樹脂組成物として用いることが可能である。本発明の絶縁膜用材料の使用方法としては、適当な有機溶媒に溶解させるか又は均一に分散させて、コーティングワニスとして使用することができる。具体的に例示すると、当該絶縁膜用材料を有機溶媒に溶解又は均一に分散させ、適当な支持体、例えば、ガラス、繊維、金属、シリコンウエーハ、セラミック基板等に塗布する。その塗布方法は、浸漬、スクリーン印刷、スプレー、回転塗布、ロールコーティングなどが挙げられ、塗布後に加熱乾燥して溶剤を揮発せしめ、タックフリーな塗膜とすることができる。その後、加熱処理して、ポリベンゾオキサゾール樹脂架橋体に変換して用いるのが好ましい。また、ジカルボン酸成分、ビスマスアミノフェノール化合物成分及び反応性オリゴマー成分を選択することにより、溶剤に可溶なポリベンゾオキサゾール樹脂として用いることもできる。

【0021】本発明の絶縁膜用材料を溶解又は分散させる有機溶媒としては、脂肪分を完全に溶解する溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ビロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メチル-3-メトキシブロピオネート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてよい。ヨー

ティングワニスを調製する場合の溶媒使用量としては、絶縁膜用材料を完全に溶解し得る量であればよく、特に制限されず、その用途に応じて適宜調整することができるが、一般的にはワニス中の溶媒含有量は、70～95重量%程度が好ましい。本発明の絶縁膜用材料は、上記のようにして得られた塗膜を、通常80～200°Cの範囲の温度で溶媒を蒸発させ、200～500°C程度の温度で加熱処理することにより、絶縁膜用材料中のポリアミドユニットが、環化縮合反応及び架橋反応を生じポリベンゾオキサゾール樹脂となり、また、絶縁膜用材料中のオリゴマーユニットは、この熱分解して、分解物が炭化・揮散し、ポリベンゾオキサゾールを主構造とする樹脂の層に微細孔を形成させることにより、多孔質絶縁膜である本発明の絶縁膜を得ることができる。この熱処理膜も微細孔を形成させることは重要なである。

【0022】本発明のポリベンゾオキサゾールを主構造とする樹脂の層からなり、微細孔を有してなる絶縁膜における、微細孔の大きさは、絶縁膜の用途や膜の厚みにもよるが、一般的には、1μm以下、好ましくは500nm以下、より好ましくは100nm以下であり、半導体用樹脂絶縁膜等の用途においては、好ましくは20nm以下、さらに好ましくは5nm以下であることが望ましい。半導体用樹脂絶縁膜においては、孔径が20nmより大きいと配線間に用いられた絶縁膜における空隙が不均一になり、電気特性が一定とならない。また、膜の機械強度が低下し、接着性に悪影響が出る等の問題が発生する。ただし、フィルムの用途により最適な膜厚、最適な微細孔の大きさがあるので必ずしも5nmが必要というわけではない。また、絶縁膜の空隙率としては、5～70%が好ましく、より好ましくは5～50%、さらに好ましくは5～40%である。空隙率が5%より小さいと十分な誘電率の低下が発揮されにくくし、70%よりも大きいと膜の機械強度が低下し、接着性に悪影響が出る等の問題が発生するおそれがある。

【0023】本発明の絶縁膜の厚みとしては、その使用目的に応じて異なるが、通常0.1～100μm、好ましくは0.1～50μm、より好ましくは0.1～20μmの範囲である。本発明の絶縁膜用材料及び絶縁膜は、半導体用樹脂絶縁膜や保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル基板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等の形成に用いることができる。本発明の絶縁膜を半導体装置の多層配線用樹脂絶縁膜に用いる場合の例としては、まず、接着性を向上させる場合、接着性コーティング剤を半導体基板上に、塗布して、塗膜を形成する。塗布の方法としては、スピナーによる回転塗布、スプレー・コーティングによる噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。その後、有機溶剤の沸点以上の温度でブリーバークして有機溶剤を蒸発乾燥することにより、接着性コーティング膜を形成する。次に、前述接着性コーティング膜の上に、本発明の

絶縁膜用材料の溶液を、前述同様の方法により、繰返するように塗布して、塗膜を形成する。次いで、塗膜を前述の条件でブリーバークして有機溶剤を蒸発乾燥し、更に、加熱処理することにより、微細孔を有する樹脂膜とし、層間絶縁膜を形成することができる。同様にして、樹脂膜を形成して表面保護膜とすることもできる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で作製したフィルムについて、下記の方法により比誘電率、耐熱性、ガラス転移温度及び吸水率を測定すると共に、フィルムの断面を観察した。

(1) 比誘電率

JIS-K6911に準拠し、周波数100kHzで、ヒューレットパッカード製HP-4284A Precision LCRメーターを用いて測定を行った。

(2) 耐熱性

セイコーインスツルメンツ(株)製TG/DTA6200を用いて、窒素ガス200ml/分フロー下、昇温速度10°C/分の条件により、重積減少5%の際の温度を測定した。

(3) ガラス転移温度(Tg)

セイコーインスツルメンツ(株)製DMS6100を用いて、窒素ガス300ml/分フロー下、測定周波数1Hz、昇温速度3°C/分の条件で、引張りモードで測定し、損失正接(tanδ)のピークトップ温度をガラス転移温度とした。

(4) 吸水率

30 5cm角、厚み10μmの試験フィルムを、23°Cの純水に24時間浸漬した後の、重量変化率を算出した。

(5) フィルム断面観察

フィルムの断面について、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、微細孔の有無とその孔径を観察した。

【0025】製造例1

ステレン10g(9.0mmol)を乾燥窒素雰囲気下で乾燥したテトラヒドロフラン100gに溶解して、-78°Cまで冷却し、ここへ反応試剤として1.3mol/し濃度のsec-アブチルリチウム溶液(溶媒:シクロヘキサン)0.77mLを加えて3時間攪拌した。続けてエチレンエポキシド0.044g(1.0mmol)を加えて3時間攪拌した後、メタノール3gを加え、この溶液を濾絞して溶媒を除去したものをテトラヒドロフラン100gに溶解しろ過した。得られた溶液を減圧濃縮、乾燥させることにより、末端が水酸基で数平均分子量9,600のステレンオリゴマーを得た。得られたオリゴマー93g(9.68mmol)を乾燥窒素雰囲気下で乾燥したテトラヒドロフラン80gに溶解し、ビリジン1.15g(14.52mmol)を滴下後、5°Cでテトラヒドロフラン20gに4-ニトロ安息香酸クロリド2.63g(1

4.52 mmol) を溶解したものを30分かけて滴下した。滴下終了後、室温まで戻し、室温で24時間攪拌した。その後、反応液をろ過してビリジン塩酸塩を除去し、溶媒を濃縮して除去することによりスチレンオリゴマーの4-ニトロ安息香酸エステルを得た。このスチレンオリゴマーの4-ニトロ安息香酸エステルをテトラヒドロフラン100gに溶解した後、5重量%パラジウム炭素0.5gを水素ガス雰囲気下で混合し、室温で24時間攪拌した。その後、反応液をセライトでろ過し、溶媒を濃縮して除去することにより末端を4-アミノ安息香酸エステル化したスチレンオリゴマーを得た。

製造例2

製造例1に用いた数平均分子量9,600のスチレンオリゴマー9.3g(9.68mmol)に代え数平均分子量4,000のポリ(プロピレンジリコール)モノブチルエーテル38.72g(9.68mmol)【アルドリッヂ社製】を用いた以外は製造例1と同様にし末端を4-アミノ安息香酸エステル化した数平均分子量2,500の4-アミノ安息香酸エステル末端ポリ(プロピレンジリコール)オリゴマーを得た。

【0020】製造例3

スチレン10g(9.6mmol)をスチレン49.9g(48.0mmol)に代えた以外は製造例1と同様にして、末端が水酸基で数平均分子量50,000のポリスチレンを得た。得られたポリスチレン100g(2mmol)を乾燥窒素雰囲気下で乾燥したテトラヒドロフラン100gに溶解し、ビリジン1.15g(14.52mmol)を滴下後、5℃でテトラヒドロフラン20gに4-ニトロ安息香酸クロリド2.63g(14.52mmol)を溶解したものを30分かけて滴下した。滴下終了後、室温まで戻し、室温で24時間攪拌した。その後、反応液をろ過してビリジン塩酸塩を除去し、溶媒を濃縮して除去することによりポリスチレンの4-ニトロ安息香酸エステルを得た。このポリスチレンの4-ニトロ安息香酸エステルをテトラヒドロフラン100gに溶解した後、5重量%パラジウム炭素0.5gを水素ガス雰囲気下で混合し、室温で24時間攪拌した。その後、反応液をセライトでろ過し、溶媒を濃縮して除去することにより末端を4-アミノ安息香酸エステル化した4-アミノ安息香酸エステル末端ポリスチレンを得た。

【0027】製造例4

5-エチニルイソフタル酸ジクロリドの製造

(1) 5-トリフルオロメタンスルホニロキシイソフタル酸ジメチルの合成
温度計、ジムロート冷却管、塩化カルシウム管、攪拌機を備えた4つの5Lフラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル190.0g(0.904mol)、脱水トルエン3L、脱水ビリジン214.7g(2.718mol)を仕込み、攪拌しながら-30℃まで冷却した。ここに無水トリフルオロメタンスルホン酸510.2g

(1.808mol)を、温度が-25℃以上に上がらないよう注意しながら、ゆっくりと滴下した。この場合、滴下が終了するまでに1時間を要した。滴下終了後、反応温度を0℃に昇温し1時間、さらに室温に昇温し5時間反応した。得られた反応混合物を4Lの氷水に注ぎ、水層と有機層を分離した。更に水層を500mlのトルエンで2回抽出し、これを先の有機層とあわせた。この有機層を水3Lで2回洗浄し、無水硫酸マグネシウム100gで乾燥、ろ過により無水硫酸マグネシウムを除去し、ロータリーエバボレーターでトルエンを留去、減圧乾燥することによって、淡黄色固体の5-トリフルオロメタンスルホニロキシイソフタル酸ジメチルを294.0g得た(収率95%)。この粗生成物をハキサンで、再結晶することによって白色針状晶を得、これを次の反応に用いた。

(2) 4-[3,5-ビス(メトキシカルボニル)フェニル]-2-メチル-3-ブチノールの合成
温度計、ジムロート冷却管、窒素導入管、攪拌機を備えた4つの1Lフラスコに、上記(1)で得られた5-トリフルオロメタンスルホニロキシイソフタル酸ジメチル125g(0.365mol)、トリフェニルホスフィン1.1g(0.00419mol)、ヨウ化鉄0.275g(0.00144mol)、3-メチル-1-ブチノール-3-オール33.73g(0.401mol)を仕込み、窒素を流した。脱水トリエチルアミン37.5mlおよび脱水ビリジン200mlを加え、攪拌溶解した。1時間窒素を流し続けた後、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.3g(0.000427mol)を素早く添加し、オイルバスで1時間加熱還流した。その後、トリエチルアミンおよびビリジンを減圧留去し、粘稠な褐色溶液を得た。これを水500mlに注ぎ析出した糊状物をろ取し、さらに水500ml、5モル/リットル濃度塩酸500ml、水500mlで各2回洗浄した。この糊状物を、50℃で減圧乾燥することにより、98.8gの4-[3,5-ビス(メトキシカルボニル)フェニル]-2-メチル-3-ブチノールを得た(収率98%)

【0028】(3) 5-エチニルイソフタル酸二カリウム塩の合成

40 温度計、ジムロート冷却管、攪拌機を備えた5Lの4つの1Lフラスコにn-ブタノール3L、水酸化カリウム(8.5%)182g(2.763mol)を仕込み、加熱還流して溶解した。これに上記(2)で合成した4-[3,5-ビス(メトキシカルボニル)フェニル]-2-メチル-3-ブチノール-3-オール95g(0.344mol)を加えて30分間加熱還流した。これを冰浴にて冷却し、析出した結晶をろ取した。この結晶をエタノール1Lで2回洗浄し、60℃で減圧乾燥することによって、88.87gの5-エチニルイソフタル酸二カリウム塩を得た(収率97%)。

(4) 5-エチニルイソフタル酸ジクロリドの合成
温度計、ジムロート冷却管、攪拌機を備えた2つの4つ口フラスコに、上記(3)で得られた5-エチニルイソフタル酸ジカリウム塩8.0 g (0.3 mol)、クロロホルム400 mLを仕込み、0℃に冷却した。これに塩化チオニル3.91 g (4.5 mol)を、5℃以下で1時間かけて滴下した。その後、ジメチルホルムアミド4 mL、ヒドロキノン4 gを加え、4.5~5.0℃で3時間攪拌した。冷却後ろ過して結晶を除き、結晶をクロロホルム150 mLで洗浄した。ろ液と洗浄液をあわせて4.0℃以下で減圧濃縮し、得られた残渣をジエチルエーテル200 mLで2回抽出ろ過した。抽出液からジエチルエーテルを減圧留去することで、半固体の粗生成物を得た。これを乾燥した後ヘキサンで洗浄し、続いてジエチルエーテルで再結晶することで1.3 gの5-エチニルイソフタル酸ジクロリドを得た(収率19%)。また、上記の方法に準拠して、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド及び4-エチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロリドを製造した。

【0029】製造例5

5-フェニルエチニルイソフタル酸ジクロリドの製造

(1) 5-ブロモイソフタル酸の合成

温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた4つの1 Lフラスコに5-アミノイソフタル酸9.9、1.8 g (0.5 mol)と4.8重量%塩化水素酸16.5 mL、蒸留水15.0 mLを入れ、攪拌した。フラスコを5℃以下まで冷却し、ここへ酢酸ナトリウム3.9、4 g (0.57 mol)を、蒸留水5.25 mLに溶解したものを、1時間かけて滴下し、ジアゾニウム塩水溶液を得た。温度計、ジムロート冷却管、滴下ロート、攪拌機を備えた4つの3 Lフラスコに、塩化第一銅9.4、2.5 g (0.66 mol)と4.8重量%塩化水素酸4.5 mLを入れ、攪拌した。フラスコを0℃以下に冷却し、上記のジアゾニウム塩水溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後に室温で30分間攪拌し、続けて30分間還流させた。放冷後、析出物をろ別し、蒸留水2 Lで2回洗浄し、得られた白色固体を5.0℃で2日間減圧乾燥し、粗生成物1.17 gを得た。精製せずに次の反応へ用いた。

(2) 5-ブロモイソフタル酸ジメチルの合成

攪拌機、ジムロート冷却管を備えた500 mLフラスコに、上記(1)で得られた5-ブロモイソフタル酸11.0 g、メタノール50.0 mL、濃硫酸1.0 gを入れ、6時間還流させた。放冷後、蒸留水1 Lに滴下し、これを5重量%炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。析出物をろ別し、蒸留水2 Lで2回洗浄した後、得られた白色固体を5.0℃で2日間減圧乾燥し、5-ブロモイソフタル酸ジメチル1.09 g (0.4 mol)を得た(収率89%)。

(3) 5-フェニルエチニルイソフタル酸ジクロリドの合成

製造例4(2)において、5-トリフルオロメタンスルホニキシイソフタル酸ジメチル12.5 g (0.365 mol)を、上記(2)で得られた5-ブロモイソフタル酸ジメチル9.97 g (0.365 mol)とする以外は同様にして80.8 gの1-[3,5-ビス(メトキシカルボニル)フェニル]-2-フェニルエチエンを得た(収率75%)。以下、製造例4(3)及び(4)と同様にして、5-(2-フェニルエチニル)イソフタル酸ジカリウム塩を得たのち、5-(2-フェニルエチニル)イソフタル酸ジクロリドを得た。

【0030】製造例6

4,4'-トランジカルボン酸ジクロリドの製造

(1) 4-エチニル安息香酸メチルの合成

まず、「J. Org. Chem.」第57巻、第6998~6999ページ(1992年)に記載されている方法に従って、4-エチニル安息香酸クロリドを合成した。次に、冰浴中で、メタノール30.0 mL中にテトラヒドロフラン3.0 mLに溶解した4-エチニル安息香酸クロリド24.7 g (0.15 mol)を滴下した。滴下終了20分後より発熱が発生し、そのまま2時間攪拌した。その後、さらに室温で2時間攪拌し、ろ過、乾燥し、21 gの4-エチニル安息香酸メチルを得た(収率87%)。

(2) 4,4'-トランジカルボン酸ジメチルの合成

上記(1)で得られた4-エチニル安息香酸メチル16.0 g (0.1 mol)、メチル-4-ブロモベンゾエート21.5 g (0.1 mol)、トリフェニルホスフィン0.288 g (0.0011 mol)、ヨウ化第一銅0.07 g (0.00037 mol)、トリエチルアミン25.0 mL、ピリジン37.5 mLの混合物を攪拌し、87℃(還流)まで昇温した。その後、還流しなくなる温度に冷却し、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.098 g (0.00014 mol)を添加し、3時間還流した。反応液を冷却し、エバボレーターで濃縮し、生じた沈殿物をろ過し、乾燥後、酢酸エチル50.0 mLで2回洗浄した。その後、テトラヒドロフラン中で加熱攪拌して、熱湯過後、ろ液から再結晶し、4,4'-トランジカルボン酸ジメチル1.47 gを得た(収率50%)。

(3) 4,4'-トランジカルボン酸ジクロリドの合成

水酸化カリウム16.83 g (0.3 mol)をメタノール45.0 mLに溶解し、上記(2)で得られた4,4'-トランジカルボン酸ジメチル8.22 g (0.033 mol)を添加後、昇温して、18時間還流した。その後、冷却し、沈殿物をろ過により回収し、水1 Lに溶解した。この溶液から残渣をろ過により除去後、ろ液を0.1モル/リットル濃度の塩酸を用いて徐々にpH3に調整し、4,4'-トランジカルボン酸を析出させ、ろ過、乾燥し6.7 gの4,4'-トランジカルボン酸を得た(収率76%)。次に、この4,4'-トランジカルボン酸6.5 g (0.024 mol)、1,2-ジクロロエタン6.0 mL、

塩化ベンジルトリエチルアンモニウム 10.0 1.3 g、塩化チオニル 3.9 mL を混ぜて、昇温し、10時間還流した。反応液にヨウヘキサン 4.0 mL を加えて、熱時ろ過により、ろ液から再結晶した。この結晶をさらに 1,2-ジクロロエタンとヘキサンの混合溶媒から再結晶し、3 g の 4,4'-トランジカルボン酸ジクロリドを得た（收率 41%）。

【0031】製造例7

2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリドの製造

(1) 2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルの合成
4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル 2.5 g (0.092 mol) を、ヨウ素 5.5 g (0.22 mol) と共に濃硫酸 3.0 mL 中に添加し、硫酸銀 8.5 g を触媒として、室温で 1 時間攪拌させた。その後、反応温度を 80 °C に上げて 1.8 時間攪拌した。反応液を氷水へ滴下し、黄色の析出物を得た。析出物を山度水で洗浄、ろ過し、80 °C 滅菌下で 2.4 時間乾燥した。得られた乾燥物を、メタノールを溶媒としてソックスレー抽出により 2.4 時間精製を行い、メタノールから再結晶法により、黄色の結晶物 2,2'-ジヨード-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル 4.1 g (收率 8.5%) を得た。この 2,2'-ジヨード-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルを 2.6 g (0.05 mol) 、ヨウ化銀 0.08 g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 0.11 g と共に、ピリジン 1.20 mL 中に加え、室温で 1 時間攪拌した。次いで、フェニルアセチレン 1.2.5 g (0.122 mol) をピリジン 6.0 mL に添加した溶液を徐々に反応系へ添加し、80 °C に昇温し 5 時間その温度にて攪拌を続けた。その後、室温に放冷し、析出した塩をろ過によって取り除き、ピリジンをエバボレーションにより留去して粗生成物を得た。この粗生成物をジエチルエーテル 2.00 mL に溶かして、5 重量% の塩酸と水で洗浄した後、ヘキサン/トルエン (9.0/1.0 v/v) から再結晶により 2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル 1.6 g (收率 6.8%) を得た。

【0032】(2) 2,2'-ビス(フェニルエチニル)

-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリドの合成
上記 (1) で得られた 2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルを 1.4 g (0.03 mol) 、1 モル/リットル濃度の水酸化カリウム/エタノール溶液 1.20 mL と共に 2 時間還流させた後、希塩酸で脱保護を行い、黄色の沈殿物を得た。これをろ過、乾燥した後、トルエン/メタノール (9.0/1.0 v/v) から再結晶により、2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸 1.2 g (收率 9.0%) を得た。次に、この 2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸を

4.5 g (0.01 mol) 、N,N-ジメチルホルムアミド 1 mL、塩化チオニル 1.00 mL と共に 6 時間還流させた後、過剰の塩化チオニルを減圧により留去し、次いで、粗生成物をヘキサン/クロロホルム (9.0/1.0 v/v) から再結晶により、2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド 4.0 g (收率 8.2%) を得た。また、上記の方法に準拠して、2,2'-ビス(ナフチルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリドを製造した。

16 製造例8

2,7-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリドの製造
「J. Poly. Sci. : Polymer Letters Edition」第 16 卷、第 653~656 ページ (1978 年) に記載されている方法に従って、2,7-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリドを製造した。

【0033】実施例1

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロブロバン 35.9 g (0.098 mol)

2) を、乾燥した N-メチル-2-ビロリドン 3.30 mL に溶解し、この溶液に 4-エチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロリド 27.7 g (0.1 mol) を、乾燥窒素下 10 °C で添加した。添加後、10 °C で 1 時間、続いて 20 °C で 1 時間攪拌した。10 °C にした後、トリエチルアミン 22.3 g (0.22 mol) を添加し、次いで、タープテロラクトン 1.00 mL に、製造例 1 で合成した 3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロリド 38.4 g (0.004 mol、数平均分子量 9,600) を溶解した溶液を、乾燥窒素下 10 °C で添加した。添加後、

30 10 °C で 1 時間、続いて 20 °C で 20 時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水 6.6 L とイソプロパノール 6.6 L の混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体 80.9 g を得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、重均分子量 30,000、分子量分布 2.23 であった。¹H-NMR により反応性オリゴマー成分の導入率は 3.6 重量% であった。得られた共重合体 5.00 g を N-メチル-2-ビロリドン 20.00 g に溶解し、0.2 μm のテフロン (登録商標) フィルターでろ過してフニスを得た。このフニスをスピンドローラーを用いてアルミニウムを蒸着したシリコンウェーハ上に塗布した。この熟処理後の膜厚が約 5 μm となるようにスピンドローラーの回転数と時間を設定した。塗布後、120 °C のホットプレート上で 240 秒間乾燥した後、窒素を流入して酸素濃度を 1.0 ppm 以下に制御したオーブンを用いて、300 °C で 60 分間で加熱させることで、末端をオリゴマーと反応させたポリベンゾオキサゾール樹脂の皮膜を得た。さらに、400 °C で 60 分間加熱してオリゴマーユニットを

40 ピリジン 20.00 g に溶解し、0.2 μm のテフロン (登録商標) フィルターでろ過してフニスを得た。このフニスをスピンドローラーを用いてアルミニウムを蒸着したシリコンウェーハ上に塗布した。この熟処理後の膜厚が約 5 μm となるようにスピンドローラーの回転数と時間を設定した。塗布後、120 °C のホットプレート上で 240 秒間乾燥した後、窒素を流入して酸素濃度を 1.0 ppm 以下に制御したオーブンを用いて、300 °C で 60 分間で加熱させることで、末端をオリゴマーと反応させたポリベンゾオキサゾール樹脂の皮膜を得た。さらに、400 °C で 60 分間加熱してオリゴマーユニットを

分解し、細孔を有するポリベンゾオキサゾール樹脂の皮膜を得た。皮膜上にアルミニウムを蒸着してバーンニングを行い所定の大きさの電極を形成した。シリコンウエーハ側のアルミニウムと、この電極による容量を測定し、測定後に皮膜の電極端部を、酸素プラズマによりエッティングして、表面粗さ計により膜厚を測定することにより、周波数1MHzにおける誘電率を算出したところ2.54であった。また、この皮膜について断面をTEMにより観察したところ、得られた空隙は、15nm以下の細孔で非連続であった。耐熱性、T_g、吸水率も併せて第1表にまとめた。

【0034】実施例2

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン33.0g(0.09mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン33.0mlに溶解し、この溶液に5-エチニルテレフタル酸ジクロリド22.7g(0.1mol)を、乾燥窒素下10℃で添加した。添加後、10℃で1時間、続いて20℃で1時間攪拌した。10℃にした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン100mlにアルドリッヂ社製両ヒドロキシ末端ポリ(エチレングリコール)一ブロッカーポリ(ブロビレングリコール)一ブロッカーポリ(エチレングリコール)56.0g(0.02mol、数平均分子量2,800)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10℃で添加した。添加後、10℃で1時間、続いて20℃で20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体89.1gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量20,000、分子量分布2.2であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は48重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0035】実施例3

9,9-ビス(4-((4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル)フルオレン53.6g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン33.0mlに溶解し、この溶液に5-エチニルイソフタル酸ジクロリド22.7g(0.1mol)を、乾燥窒素下10℃で添加した。添加後、10℃で1時間、続いて20℃で1時間攪拌した。10℃にした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン100mlにアルドリッヂ社製ポリ(ブロビレングリコール)ビス(2-アミノプロピルエーテル)40.0g(0.01mol、数平均分子量4000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10℃で添加した。添加後、10℃で1時間、続いて20℃で20時間攪拌した。反応終了

後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体96.7gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量25,200、分子量分布2.20であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は34重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0036】実施例4

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン69.6g(0.19mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン33.0mlに溶解し、この溶液に5-エチニルテレフタル酸ジクロリド22.7g(0.1mol)と2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロリド25.3g(0.1mol)を、乾燥窒素下10℃で添加した。添加後、10℃で1時間、続いて20℃で1時間攪拌した。10℃にした後、トリエチルアミン44.5g(0.44mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン100mlに実施例2で得た4-アミノ安息香酸エステル末端ポリ(ブロビレングリコール)オリゴマー50g(0.02mol、数平均分子量2,500)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10℃で添加した。添加後、10℃で1時間、続いて20℃で20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体138.6gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量25,000、分子量分布2.25であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は27重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0037】実施例5

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン34.8g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン33.0mlに溶解し、この溶液に5-フェニルエチニルイソフタル酸ジクロリド30.3g(0.1mol)を、乾燥窒素下10℃で添加した。添加後、10℃で1時間、続いて20℃で1時間攪拌した。10℃にした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン100mlにアルドリッヂ社製ポリ(ブロビレングリコール)ビス(2-アミノプロピルエーテル)40g(0.01mol、数平均分子量4000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10℃で添加した。添加後、10℃で1時間、続いて20℃で20時間攪拌した。反応終了後、

反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体87.9gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重羅平均分子量25,000、分子量分布2.20であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.6重羅%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0038】実施例6

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン34.8g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン33.0mLに溶解し、この溶液に2,7-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリド27.6g(0.1mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いで γ -アブチロラクトン100mLにアルドリッヂ社製ポリ(プロビレングリコール)ビス(2-アミノプロビルエーテル)4.0g(0.01mol、数平均分子量4000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体87.7gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重羅平均分子量25,300、分子量分布2.21であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.8重羅%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0039】実施例7

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン34.8g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン33.0mLに溶解し、この溶液に4,4'-トランジカルボン酸ジクロリド30.3g(0.1mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いで γ -アブチロラクトン100mLにアルドリッヂ社製ポリ(プロビレングリコール)ビス(2-アミノプロビルエーテル)4.0g(0.01mol、数平均分子量4000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体21.1gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重羅平均分子量25,000、分子量分布2.20であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.3重羅%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

しの混合溶液に滴下し、沈殿物を擰めて乾燥することにより、共重合体90.8gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重羅平均分子量25,100、分子量分布2.21であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.7重羅%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0040】実施例8

10 9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル)フルオレン119.2g(0.21mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン90.0mLに溶解し、この溶液に5-エチルイソフタル酸ジクロリド22.7g(0.1mol)、5-フェニルエチルイソフタル酸ジクロリド30.3(0.1mol)、及びイソフタル酸ジクロリド4.5g(0.022mol)とを、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン49.5g(0.49mol)を添加し、次いで γ -アブチロラクトン250mLにアルドリッヂ社製ポリ(プロビレングリコール)ビス(2-アミノプロビルエーテル)88.9g(0.022mol、数平均分子量4000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水15Lとイソプロパノール15Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体21.1.8gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重羅平均分子量25,000、分子量分布2.20であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.3重羅%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0041】実施例9

9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル)フルオレン71.5g(0.13mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン55.0mLに溶解し、この溶液に5-エチルイソフタル酸ジクロリド7.6g(0.033mol)、5-フェニルエチルイソフタル酸ジクロリド30.3g(0.1mol)とを、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン29.7g(0.29mol)を添加し、次いで γ -アブチロラクトン150mLにアルドリッヂ社製ポリ(プロビレングリコール)ビス(2-アミノプロビルエーテル)53.3g(0.013mol、数平均分子量4000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体21.1.8gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重羅平均分子量25,300、分子量分布2.21であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.8重羅%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

0時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体13.7gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量24,000、分子量分布2.10であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.2重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0042】実施例10

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン34.8g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ビロリドン33.0mLに溶解し、この溶液に2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド47.9g(0.1mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン10.0mLにアルドリッヂ社製両ヒドロキシ末端ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール)28.0g(0.01mol、数平均分子量2,800)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体8.1gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量25,000、分子量分布2.2であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は25.8重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0043】実施例11

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン34.8g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ビロリドン33.0mLに溶解し、この溶液に2,2'-ビス(ナフチルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド57.9g(0.1mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン10.0mLにアルドリッヂ社製両ヒドロキシ末端ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール)28.0g(0.01mol、数平均分子量4,000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体91.3gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量26,000、分子量分布2.2であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は35.05重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

0.1mol、数平均分子量2,800)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体98.5gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量24,000、分子量分布2.1であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は23.5重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0044】実施例12

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン34.8g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ビロリドン33.0mLに溶解し、この溶液に2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド33.5g(0.07mol)及びイソフタル酸ジクロリド6.1g(0.03mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン10.0mLにアルドリッヂ社製ポリ(プロピレングリコール)ビス(3-アミノプロピルエーテル)40.0g(0.01mol、数平均分子量4,000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体91.3gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量26,000、分子量分布2.2であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は35.05重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0045】比較例1

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン34.8g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ビロリドン33.0mLに溶解し、この溶液に5-エチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロリド7.7g(0.1mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去

し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、ポリマー53.5gを得た。得られたポリマーの分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてボリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量25,600、分子量分布2.23であった。得られたポリマーを用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0046】比較例2

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン34.8g(0.095mol)を、乾燥したN-メチル-2-ビロリドン330mLに溶解し、この溶液にテレフタル酸ジクロリド20.3g(0.1mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン3mLにポリ(プロビレングリコール)-ブロッカーポリ(エチレングリコール)両末端ヒドロキシ共重合体2.8g(0.01mol、数平均分子量2,800)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体50.3gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてボリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量20,100、分子量分布2.22であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.3重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を表1にまとめた。

【0047】比較例3

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン36.4g(0.0995mol)を、乾燥したN-メチル-2-ビロリドン330mLに溶解し、この溶液に5-エチル-テレフタル酸ジクロリド22.7g(0.1mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン3mLに製造例3で得られた4-アミノ安息香酸末端ポ

リスチレン50.0g(0.001mol、数平均分子量50,000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水6.6Lとイソプロパノール6.6Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体81.4gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてボリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量80,000、分子量分布2.12であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は4.2重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0048】比較例4

9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシ)フルオレン126.2g(0.22mol)を、乾燥したN-メチル-2-ビロリドン600mLに溶解し、この溶液に4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド27.6g(0.1mol)、テレフタル酸ジクロリド20.3(0.1mol)及びイソフルタル酸ジクロリド4.8g(0.024mol)を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで1時間攪拌した。10°Cにした後、トリエチルアミン49.8g(0.49mol)を添加し、次いでγ-ブチロラクトン250mLにアルドリッヂ社製ポリ(プロビレングリコール)ビス(2-アミノプロピルエーテル)94.1g(0.024mol、数平均分子量4000)を溶解した溶液を、乾燥窒素下10°Cで添加した。添加後、10°Cで1時間、続いて20°Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応液をろ過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ろ過した液をイオン交換水18Lとイソプロパノール18Lの混合溶液に滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、共重合体210.4gを得た。得られた共重合体の分子量を東ソー株式会社製GPCを用いてボリスチレン換算で求めたところ、重量平均分子量24,000、分子量分布2.10であった。¹H-NMRにより反応性オリゴマー成分の導入率は3.4重量%であった。得られた共重合体を用い、実施例1と同様にして、評価用サンプルを得て、測定結果を第1表にまとめた。

【0049】

【表1】

53
第1表

54

項目	比誘電率	耐熱性	Tg	吸水率	微細孔観察
単位	—	(°C)	(°C)	(質量%)	
実施例1	2.1	543	>450	0.2	15nm以下の細孔
実施例2	1.7	545	>450	0.3	10nm以下の細孔
実施例3	2.2	539	>450	0.3	10nm以下の細孔
実施例4	2.1	542	>450	0.3	8nm以下の細孔
実施例5	2.0	560	>450	0.2	10nm以下の細孔
実施例6	1.9	562	>450	0.2	9nm以下の細孔
実施例7	1.9	535	>450	0.2	10nm以下の細孔
実施例8	2.1	544	>450	0.2	10nm以下の細孔
実施例9	2.2	548	>450	0.2	10nm以下の細孔
実施例10	2.1	547	456	0.2	10nm以下の細孔
実施例11	1.9	568	447	0.2	10nm以下の細孔
実施例12	1.9	523	415	0.2	10nm以下の細孔
比較例1	2.8	545	>450	0.2	細孔観察されず
比較例2	2.8	539	376	0.2	細孔観察されず
比較例3	*1	546	>450	0.3	1μm以上のポイド
比較例4	*1	538	380	0.3	空孔観察されず

*1 測定時ショートしたため測定できなかった

【0050】 [注] なお、反応性オリゴマーの導入率を7.2質量%に高くした以外は、実施例2と同様にして共重合体を製造し、評価したところ、20nm以下の細孔であるが、空孔が連続的であり、また、非常に脆くて比誘電率は測定できなかった。第1表にまとめた、実施例および比較例の評価結果から、本発明の絶縁膜用材料から得られた絶縁膜(被膜)は、優れた耐熱性と低吸水性を維持しながら、低誘電率化を可能とすることがわかつる。また、測定した誘電率を用いて対数混合式から計算*

*した空隙率と反応性オリゴマー導入率とほぼ一致した。

【0051】

【発明の効果】 本発明の絶縁膜用材料及びコーティング用ワニスにより得られる絶縁膜は、優れた熱特性、電気特性、吸水性を達成することができ、特に、誘電率の纏めて低く、半導体用の層間絶縁膜や保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル印刷版のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等の用途に、好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷ 識別記号 F 1 テーマード(参考)
H01L 21/312 H01L 21/312 A

(72) 発明者 東田 遼弘
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペーライト株式会社内

(72) 発明者 石浪 雄一
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペーライト株式会社内

Fターム(参考) 4J031 AA13 AA20 AA49 AA53 AA55
AA56 AA57 AB01 AB04 AC07
AD01 AF24 AF26
4J038 BB021 BJ001 GA01 MA07
MA09 MA10 MA21 PB09
4J043 PA02 PA04 PA08 PA19 PB08
PB13 PB14 PC046 (QB34
RA06 RA52 SA06 SA71 SA72
SB01 TA12 TB01 TB03 UD042
UD052 UA121 UA122 UA131
UA132 UA141 UA142 UA151
UA161 UA231 UA232 UA261
UA262 UB012 UB021 UB022
UB061 UB062 UB102 UB121
UB122 UB131 UB132 UB301
UB302 UB401 UB402 YA06
YB08 ZA12 ZA46 ZB02 ZB11
ZB50
5F058 AA10 AC02 AC10 AF04 AG01
AH02
6G305 AA07 AA11 AB10 AB24 AB26
BA09 CA32